

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-085397  
 (43)Date of publication of application : 30.03.2001

(51)Int.CI. H01L 21/3065  
 C23C 18/16  
 C25D 7/12  
 G03F 7/36  
 H01L 21/288  
 H01L 21/312

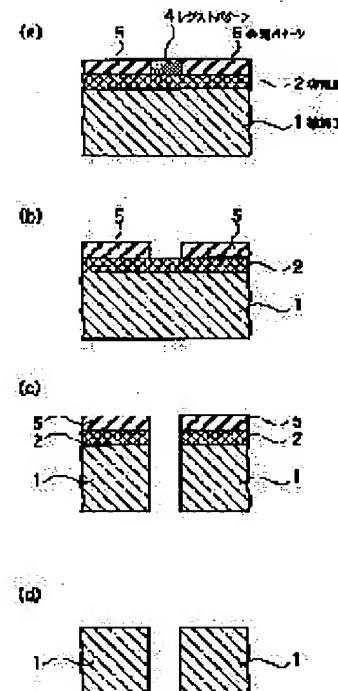
(21)Application number : 11-257927 (71)Applicant : TOSHIBA CORP  
 (22)Date of filing : 10.09.1999 (72)Inventor : SATO YASUHIKO

## (54) FORMATION OF PATTERN

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a metal mask pattern having a high resistance to etching by using a wet method.

SOLUTION: A conductive organic compound is applied by a wet method onto a processed film 1 to form a conductive film 2. A resist film is formed on the conductive film 2 and then is exposed to light and developed to form a resist pattern 4. With the conductive film functioning as an electrode, an electrolytic plating process is made to conduct. Metal is deposited on a part of the conductive film 2 which is not covered by the resist pattern, forming a metallic pattern 5. Thereby, a negative pattern of the resist pattern 4 can be transferred even to the metal, which has high selectivity with respect to the resist and cannot be processed easily.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
**特開2001-85397**  
 (P 2001-85397 A)  
 (43)公開日 平成13年3月30日(2001.3.30)

(51)Int.Cl.  
 H01L 21/3065  
 C23C 18/16  
 C25D 7/12  
 G03F 7/36  
 H01L 21/288

識別記号

F I  
 H01L 21/302  
 C23C 18/16  
 C25D 7/12  
 G03F 7/36  
 H01L 21/288

N 2H096  
 B 4K022  
 4K024  
 4M104  
 E 5F004

マーク (参考)

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-257927

(22)出願日 平成11年9月10日(1999.9.10)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地(72)発明者 佐藤 康彦  
神奈川県横浜市磯子市新杉田8番地 株式  
会社東芝横浜事業所内(74)代理人 100083806  
弁理士 三好 秀和 (外7名)

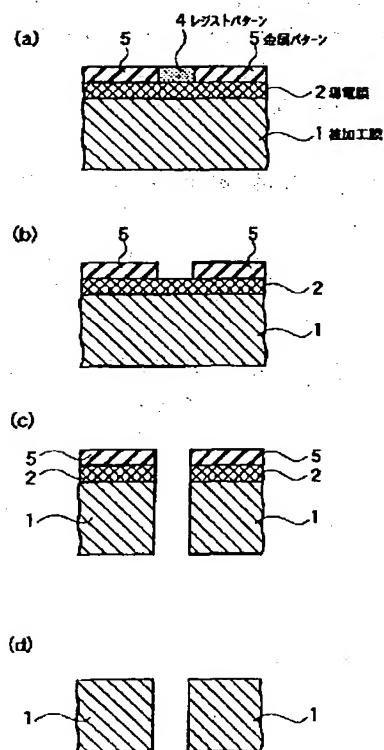
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】パターン形成方法

## (57)【要約】

【課題】 高エッチング耐性を有する金属のマスクパターンを湿式方法で形成する。

【解決手段】 被加工膜1上に導電性有機化合物を湿式方法で塗布し導電膜2を形成する。導電膜2上にレジスト膜を成膜し、露光と現像を施しレジストパターン4を形成する。導電膜2を電極として機能させ電解メッキ処理を行う。レジストパターンに被覆されていない領域の導電膜2に金属が堆積し金属パターン5が形成できる。このことにより、レジストに対して高選択比を有し加工しにくい金属でもレジストパターン4のネガパターンを転写することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被加工膜の上に絶縁膜のパターンを形成する工程と、

前記絶縁膜パターン間に選択的に金属パターンを形成する工程と、

前記金属パターンをマスクに前記被加工膜にエッチングする工程を具備することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 前記金属パターンを形成する工程が、メッキ工程を含むことを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項3】 前記絶縁膜がレジスト膜であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のパターン形成方法。

【請求項4】 被加工膜の上に導電膜を形成する工程と、

前記導電膜の上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜に対してバージ露光を行ってレジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターン間に金属を電解メッキ処理して堆積させて金属パターンを形成する工程と、

前記金属パターンをエッチングマスクとして用いて前記被加工膜をドライエッチングする工程とを具備することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】 前記導電膜が導電性化合物からなることを特徴とする請求項4記載のパターン形成方法。

【請求項6】 前記導電膜を形成する工程が、前記被加工膜の上に還元性化合物からなる薄膜を形成する工程と、

無電解メッキにて前記導電膜を堆積する工程とを具備することを特徴とする請求項4記載のパターン形成方法。

【請求項7】 被加工膜を導体化処理する工程と、前記被加工膜の上に絶縁膜のパターンを形成する工程と、

無電解メッキによって前記絶縁膜パターン間に選択的に金属パターンを形成する工程と、

前記金属パターンをマスクにして前記被加工膜にエッチングする工程を具備することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項8】 被加工膜を導体化処理する工程と、前記被加工膜の上にレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対してパターン露光を行ってレジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターン間に金属を無電解メッキ処理して堆積させて金属パターンを形成する工程と、

前記金属パターンをエッチングマスクとして用いて前記被加工膜をドライエッチングする工程とを具備することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項9】 前記導体化処理の工程が、前記被加工膜の上に導電膜を形成する工程を具備することを特徴とす

10

20

30

40

50

る請求項7又は請求項8に記載のパターン形成方法。

【請求項10】 前記導電膜が導電性化合物からなることを特徴とする請求項9記載のパターン形成方法。

【請求項11】 前記導体化処理の工程が、前記被加工膜の上の前記レジストパターン間に導電材料を埋め込む工程を具備することを特徴とする請求項9記載のパターン形成方法。

【請求項12】 前記埋め込む工程が、前記被加工膜上に還元性化合物からなる薄膜を形成する工程と、前記薄膜上に無電解メッキにて前記導電材料を堆積する工程とを含むことを特徴とする請求項11記載のパターン形成方法。

【請求項13】 前記ドライエッチングする工程の後に、前記被加工膜上に付着した金属粒子を除去する洗浄工程を具備することを特徴とする請求項4又は請求項8に記載のパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体装置や液晶パネル等の表示装置の製造方法に使用されるパターン形成方法に係わり、特に微細加工に適したパターンの形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体素子等の製造方法においては、シリコンウェーハ等の上に複数の物質を堆積し、所望のパターンにバーニングする工程を多く含んでいる。被加工膜のバーニングは以下のように行われる。まず、一般にレジストと呼ばれる感光性物質をウェーハ上の被加工膜上に堆積しレジスト膜を形成し、このレジスト膜の所定の部分に露光を施す。次に、レジスト膜の露光部あるいは未露光部を現像処理により除去してレジストパターンを形成する。そして、このレジストパターンをエッチングマスクとして被加工膜をドライエッチングする。

【0003】 露光工程において、LSI等の半導体素子の微細化に伴い、露光光源は、短波長化し、スループットの観点からKrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザなどの紫外光が用いられている。しかし、LSIの微細化の進行は早く、必要な解像度が光源の波長以下になり、露光量裕度やフォーカス裕度などの露光プロセス裕度が不足してきている。

【0004】 これらの不足を補うにはレジストの膜厚を薄くして解像性を向上させることが有効である。しかし、被加工膜のエッチングに耐えるために必要なレジスト膜厚を確保できなくなってしまうという問題が生じる。この問題を解決するために、被加工膜上にエッチング耐性があるマスク材として金属膜を形成し、この金属膜上にレジストパターンを形成し、このレジストパターンを金属膜に転写し、金属膜に転写されたパターンを被加工膜に再度転写するプロセスの検討がなされている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のように従来技術では、金属膜のエッチング耐性が高いことが、被加工膜のエッチングの際には有効に作用するが、レジストパターンを金属膜に転写する際には、レジストパターンの削れ量が増大して結局レジストの膜厚を薄くできていないなどの、金属膜を加工することが困難であるという問題が考えられる。さらに、金属膜の成膜にはCVD法やスパッター法などの成膜方法が用いられるが、真空系を必要とするためプロセスコストがかかるという問題も考えられる。

【0006】本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、レジスト膜の薄膜化が可能で、微細加工に適したプロセスコストの低いパターンの形成方法を提供する事にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、上記目的を達成するために本発明のパターン形成方法においては、被加工膜の上に絶縁膜のパターンを形成する工程と、この絶縁膜パターン間に選択的に金属パターンを形成する工程と、この金属パターンをマスクに被加工膜にエッチングする工程を具備することを特徴とする。このことにより、被加工膜上に、絶縁膜のパターンに被覆されていない領域を金属を選択的に堆積させているので、絶縁膜の膜厚によらずメタルのエッチングマスクの形成が可能になり、メタルをエッチングマスクとして被加工膜をドライエッチングすることができる。

【0008】また、本発明において、金属パターンを形成する工程が、メッキ工程を含むことにより効果的である。このことにより、エッチング耐性を有する金属をメッキ処理で絶縁膜の間に埋め込むことができ、エッチング耐性を有する金属のパターンを形成することができる。また、湿式方法で金属パターンが得られるのでプロセスコストがかからない。

【0009】また、本発明において、絶縁膜がレジスト膜であることにより一層効果的である。このことにより、パターンの形成がホトリソグラフィ法で容易に形成でき、さらにメッキ工程において必要とされる絶縁性と耐酸性を確保することができる。レジスト膜の膜厚を薄くできるのでパターンの解像度を上げることができる。

【0010】また、本発明において、エッチング工程が、金属パターンをエッチングマスクとして用いて被加工膜をドライエッチングする工程を含むことにより効果的である。このことにより、異方性良く被加工膜を加工することが可能になる。

【0011】また、本発明において、金属パターンの厚さが絶縁膜の膜厚以下であることにより効果的である。このことにより、余分な金属パターンを削る工程が不要になりプロセスの簡易化が可能になる。

【0012】更に、本発明においては、被加工膜の上に導電膜を形成する工程と、この導電膜の上にレジスト膜

を形成する工程と、このレジスト膜に対してパターン露光を行ってレジストパターンを形成する工程と、このレジストパターン間に金属を電解メッキ処理して堆積させて金属パターンを形成する工程と、この金属パターンをエッチングマスクとして用いて被加工膜をドライエッチングする工程とを具備することによっても上記と同様の効果を得ることができる。さらに、メッキ処理として、電解メッキ処理が可能になる。

【0013】そして、本発明において、導電膜が導電性化合物からなることで、導電膜が湿式方法で形成可能になり一層効果的である。また、導電膜を形成する工程が、被加工膜の上に還元性化合物からなる薄膜を形成する工程と、無電解メッキにて導電膜を堆積する工程とを具備することによっても同様の効果を得る事ができる。さらに、還元性化合物が、主鎖にシリコンヒシリコンの結合を有することにより効果的である。このことにより、無電解メッキの核形成が均一にできる薄膜を提供できる。なお、この無電解メッキは電解メッキに必要な導電膜を形成するためのもので、以下に説明する金属パターンを形成する無電解メッキとは異なる。

【0014】また、本発明において、被加工膜を導体化処理する工程と、この被加工膜の上に絶縁膜のパターンを形成する工程と、無電解メッキによってこの絶縁膜パターン間に選択的に金属を堆積させて金属パターンを形成する工程と、この金属パターンをマスクに被加工膜にエッチングする工程とを具備することによっても同様な効果を得る事ができる。ここで、「導体化処理」とは、無電解メッキの前処理として行われ、金属を析出させたい表面の表面抵抗を下げる処理のことで、 $1 \times 10^{12} \Omega / \square$ 以下に下げる事が望ましい。このことにより、金属パターンが無電解メッキで形成可能になる。

【0015】また、本発明において、被加工膜を導体化処理する工程と、この被加工膜の上にレジスト膜を形成する工程と、このレジスト膜に対してパターン露光を行ってレジストパターンを形成する工程と、このレジストパターン間に金属を無電解メッキ処理して堆積させて金属パターンを形成する工程と、この金属パターンをエッチングマスクとして用いて被加工膜をドライエッチングする工程とを具備することによっても同様な効果を得る事ができる。そして、導体化処理の工程が、被加工膜の上に導電膜を形成する工程を具備していてもよいし、この導電膜が導電性有機化合物からなっていてもよい。このことにより、湿式方法で、被加工膜上を導体化できる。また、導体化処理の工程が、被加工膜の上のレジストパターン間に導電材料を埋め込む工程を具備してもよく、このことにより、導電材料を埋め込まれた領域のみに選択的に金属を析出させることができる。埋め込む工程が、被加工膜上に還元性化合物からなる薄膜を形成する工程と、この薄膜上に無電解メッキにて導電材料を堆積する工程とを含むことにより、上記選択性を一層

顕著に発現させることができる。そして、この還元性化合物が、主鎖にシリコンとシリコンの結合を有することにより効果的である。このことにより、無電解メッキの核形成が均一にできる薄膜を提供できる。

【0016】また、本発明において、ドライエッチングする工程の後に、金属パターンを除去する剥離工程を具備していてもよい。このことにより、被加工膜のみのパターンを得ることができる。なお、剥離工程は、リフトオフ法で金属パターンを除去する工程を含んでいても、金属パターンを酸、或いはアルカリで溶解除去する工程を含んでいてもよい。

【0017】また、本発明において、ドライエッチングする工程の後に、被加工膜上に付着した金属粒子を除去する洗浄工程を具備していてもよい。このことにより、被加工膜の表面を金属汚染のない状態にすることができる。この洗浄工程は、金属粒子を酸、或いはアルカリで溶解除去する工程を含んでいてもよいし、金属粒子を液体、或いは気体で吹き飛ばして除去する工程を含んでいてもよい。

【0018】

【発明の実施の形態】次に、図面を参照して、本発明の実施の形態としてパターン形成方法を説明する。以下の図面の記載において、同一又は類似の部分には同一又は類似の符号を付している。また、図面は模式的なものであり、厚みと平面寸法との関係、各層の厚みの比率等は現実のものとは異なることに留意すべきである。

【0019】(第1の実施の形態) 図1と図2は本発明の第1の実施の形態に係るパターン形成方法の工程を示す図である。

【0020】(イ) 図1 (a) に示すように、まず、被加工膜1上に下層膜として導電膜2を形成する。被加工膜1としては、例えばブランクマスク材、シリコン基板、シリコン基板上に成膜がなされた配線材料、電極材料、絶縁膜等が挙げられる。導電膜2は電解メッキにおいて電極層として機能する。下層膜は成膜時に導電性を有することが好ましいが、これに限らず、成膜後に導電性を付加して全体として導電膜2を形成してもよい。導電性の付加すなわち導体化処理は、下層膜の全面に電解メッキの工程の前までに行えばよい。なお、被加工膜1が導電性を有する場合は、下層膜の形成と、導体化処理が省略できる。また、被加工膜1が導電性を持たなくとも無電解メッキの工程の前までに被加工膜1の全面に直接導体化処理を行えばよく、この場合下層膜の形成が省略できる。

【0021】下層膜が導電性を有する場合の下層膜のシート抵抗は  $1 \times 10^{-2} \Omega/\square$  以下であることが好ましく、これ以上になるとメッキ液から金属が析出しにくくなってしまう。この特性を示す下層膜には、例えば、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニレン、ピロールなどの導電性有機化合物が使用できる。導電性を持た

ない下層膜にはポリシランが使用できる。その理由はポリシランなどの主鎖にシリコンとシリコンの結合を含む化合物は、還元作用があり、金属溶液と接触させることで、金属が堆積し、湿式方法で容易に下層膜を導体化することができる。下層膜の成膜方法は特に限定されることはないが、湿式方法で塗布することが好ましく、これらの導電性有機化合物を有機溶媒に溶解して調整した薬液をスピンドルコート法を用いてウェハー上に塗布した後、ホットプレートでペーリングすることによって得ることができる。

【0022】さらに、下層膜あるいは被加工膜1が導電性を持たない場合の導体化処理としては、パラジウム、アルミニウム、タンクステン等の金属を粒子や膜の状態で下層膜被加工膜等の上に堆積させシード層を形成すればよい。堆積方法としては、スパッタリング法、イオンプレーティング法、金属溶液を下層膜等の上に液盛る方法等が使用できる。

【0023】また、下層膜をパターン露光の際に反射防止膜として作用させるために、露光波長における複数屈折率 ( $n, k$ ) は  $1.0 < n < 3.0$ 、 $0.1 < k < 1.0$  の範囲にあることが好ましい。下層膜の膜厚は  $5 \sim 1000 \text{ nm}$  の範囲が好ましく、その理由は  $5 \text{ nm}$  以下では塗布性が劣化し、 $1000 \text{ nm}$  では下層膜の加工が困難になるためである。

【0024】(ロ) 次に、図1 (b) に示すように、導電膜2上にレジスト溶液をスピンドルコート法により塗布してレジスト膜を形成する。レジストの膜厚は露光プロセス裕度を向上させるために薄い方が好ましく、 $1000 \text{ nm}$  以下が望ましい。また、レジストは、目的に応じて、ポジ型またはネガ型を選択して使用することができる。具体的には、ポジ型のレジストとしては、例えば、ナフトキノンジアジドとノボラック樹脂とからなるレジスト (IX-700、日本合成ゴム社製)、t-BOCで保護したポリビニルフェノール樹脂と酸発生剤とからなる化学增幅型レジスト (APEX-E、シップレー社製) などが挙げられる。また、ネガ型のレジストとしては、例えば、ポリビニルフェノールとメラミン樹脂おおび光酸発生剤からなる化学增幅型レジスト (XP-89131、シップレー社製)、ポリビリルフェノールとビスアジド化合物とからなるレジスト (RD-2000D、日立化成社製) などが挙げられるがこれらに限定されることはない。レジストを塗布した後、必要に応じてブリペーリングを行う。

【0025】(ハ) エネルギービームをレジストに対して照射してパターン露光を行う。エネルギービームとしては、例えば、電子ビーム、イオンビーム、X線、紫外光などを挙げることができる。紫外光を照射するための光源としては水銀灯、XeF (波長 =  $351 \text{ nm}$ )、XeCl (波長 =  $308 \text{ nm}$ )、KrF (波長 =  $248 \text{ nm}$ )、KrCl (波長 =  $222 \text{ nm}$ )、ArF (波長 =

193 nm)、F2(波長=151 nm)等のエキシマレーザーを挙げることができる。露光後、必要に応じてポストエクスポージャーベーキングを行う。そして、図1(c)に示すように、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の有機アルカリ水溶液、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ水溶液、キシレン、アセトンの有機溶媒を用いて現像処理が施されレジストパターンが形成される。

【0026】(二) 次に、図2(a)に示すように、電解メッキ処理を行い導電膜2のレジストパターンに被覆されていない領域に選択的に金属を堆積させ、金属パターン5を得る。メッキ液中に被加工膜1、及び陽極を設置し、レジストパターン直下の導電膜2を陰極に設置して電流を印加する。導電膜表面の電流密度は特に限定されることはなく、 $0 \sim 0.1 \text{ mA/cm}^2 \sim 1 \text{ A/cm}^2$ が好ましい。その理由は $0 \sim 0.1 \text{ mA/cm}^2$ 以下では金属の堆積速度が遅すぎてスループットが低下し、 $1 \text{ A/cm}^2$ 以上では金属の堆積速度が速すぎて金属パターン5の膜厚の制御性が劣化するからである。メッキ液は、例えばNi、Fe、Zn、Cu、Sb、Sn、Pb、Ag、Alなどの金属の硫酸塩溶液、塩化物溶液、或いは過塩素溶液を好適に用いることができる。メッキ処理する時間は堆積した金属の厚さがレジストパターンの膜厚以下になるように終了させることができ。

【0027】(ホ) 次に、図2(b)に示すように、必要に応じてレジストパターンを溶解除去する。ポジ型レジストの場合はエネルギービームを照射、或いは熱を加えてレジストを分解させた後、現像処理を行うことで、ネガ型レジストの場合は、有機溶剤に浸透させることでマスク材パターンに対してレジストパターンのみを選択的に溶解除去することができる。

【0028】以上のようにして、金属のパターン5を形成することができる。したがって、レジストに対して高選択比で加工しにくいような高エッチング耐性を有する金属でもレジストパターン4のネガパターンを転写することができることを意味する。このことは、このような高エッチング耐性を有する金属をマスク材とする高エッチング耐性を有するマスクパターンを形成できることを意味する。また、湿式方法でマスク材パターンが得られるのでプロセスコストがかからない。

【0029】(ヘ) 次に、図2(c)に示すように、金属パターン5をエッチングマスクとして用いて、導電膜2、被加工膜1を順次エッチングする。レジストパターン4を前の工程で溶解除去していない場合は、レジストパターン4も金属パターン5をエッチングマスクとしてエッチングすれば良い。加工方法は限定されることはなく、異方性良く加工するためにドライエッチングが好ましい。

【0030】(ト) 最後に、図2(d)に示すように、必要に応じてマスクとして用いた金属パターンを除去す

10

20

30

40

50

る。除去する方法は、特に限定されることはなく、例えば、導電膜2を溶剤で溶解除去してリフトオフして除去する方法や、フッ素などの強酸、アンモニアなどの強アルカリで金属パターン5を溶解除去する方法が挙げられる。

【0031】更に、必要に応じて被加工膜1をエッチングした後に、被加工膜1上に付着した金属を洗浄する工程を入れてもよい。洗浄法としては、水などの液体で金属粒子を洗い流す方法、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの気体で金属粒子を吹き飛ばす方法、或いは、フッ素などの強酸、アンモニアなどの強アルカリで溶解除去する方法などを用いることができる。

【0032】以下、実施例を用いて第1の実施の形態をさらに具体的に説明する。

【0033】(実施例1) 図3と図4は本発明の実施例1に係るパターン形成方法の工程を示す図である。なお、この工程は、半導体装置の層間絶縁膜を被加工膜とし、これに多層配線用の接続穴(ホール)のパターンを形成する半導体装置の製造方法に適用したものである。そして、後述するすべての実施例も同様である。

【0.034】(イ) 図3(a)に示すように、まず、シリコンウェーハ10上に被加工膜として、LPCVD法を用いて膜厚900 nmのシリコン酸化(SiO<sub>2</sub>)膜11を形成した。

【0035】次に、導電性有機化合物として平均重量分子量12,000のポリアニリン9.8 gとスルファン酸0.2 gをアニソール90 gに溶解して導電膜溶液を調整し、スピンドルコート法でシリコン酸化膜11上に塗布した。ホットプレートで190°Cで60秒間ペーリングを行って膜厚100 nmの導電膜12を形成した。この導電膜12のシート抵抗を測定したところ $2 \times 10^6 \Omega/\square$ で導電性を有することが確認できた。また、露光波長193 nmの複素屈折率を測定したところ、 $n=1.82$ ,  $k=0.32$ で反射防止膜として適する値を有していることが確認できた。

【0036】(ロ) 次に、図3(b)に示すように、膜厚200 nmのレジスト膜13を形成した。レジスト溶液は、図5(a)に示す化学構造式で表され平均重量分子量が12,000である溶解抑制剤樹脂9.5 gと、図5(b)に示す化学構造式で表される酸発生剤0.5 gを乳酸エチル90 gに溶解して調整した。このレジスト溶液をスピンドルコート法を用いて電極層12上に塗布し、ホットプレートで140°Cで60秒間のブリーリングを行った。

【0037】(ハ) ArFエキシマレーザー(波長193 nm)を光源とする露光装置を用いてパターン露光を行い、ホットプレートで140°Cで60秒間のポストエクスポージャーベーキングを行った。そして、図3(c)に示すように、0.21規定のテトラメチルアンモニウムヒドロキシサイドを用いて現像処理を行って

直径 130 nm のビラーパターンを形成した。レジストパターンの側壁に定在波による波打ち形状ではなく導電膜 12 からの反射が好適に抑えられていることが確認できた。

【0038】(二) 次に、図 6 に示すようにメッキ槽 17 のメッキ液 19 の中にウェーハ 10 と銅 (Cu) 製の板 18 を設置した。メッキ液 19 は CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O / 2.5 kg、硫酸 / 0.7 kg、塩素 / 4 g を純水 0.01 m<sup>3</sup> に溶解して得た Cu 溶液であり、液の温度を 25°C に設定した。導電膜 12 を陰極に、銅製の板 18 を陽極に直流電源を接続し、導電膜表面の電流密度が 1 mA/cm<sup>2</sup> の直流電流を流した。電流を印加してメッキ処理を開始したところ、図 4 (a) に示すように、レジストパターン 14 に被覆されていない導電膜 12 上にのみ銅が堆積して膜厚 2.0 nm の銅パターン 15 を形成することができた。実施例 1 ではレジストパターン 14 間に銅パターン 15 を埋め込んでいるので、銅パターン 15 の形成にエッティング工程が不要で、レジストパターン 14 のネガパターン寸法と銅パターン 15 の寸法は一致し、加工変換差を完全になくすことができる。

【0039】(ホ) 次に、図 4 (b) に示すように、銅パターン 15 をエッティングマスクとして用いてレジストパターン 14、導電膜 12、シリコン酸化膜 11 を一括してドライエッティングしてシリコン酸化膜 11 を加工した。エッティング装置にはマグトロン型反応性イオンエッティング装置を用い、ソースガスに四フッ化炭素 (CF<sub>4</sub>、20 sccm)、酸素 (O<sub>2</sub>、100 sccm) とアルゴン (Ar、100 sccm) の混合ガスを使用し、圧力 4.0 Pa、ウェーハ温度 40°C、励起電力密度 1.5 W/cm<sup>2</sup> の条件でドライエッティングを行った。図 4 (b) のように定義できる加工形状のテーパ角 ( $\theta$ ) を調べたところ、9.8° と許容量の 9.7° 以上で異方性の高い加工形状を得ることができた。また、シリコン酸化膜 11 底部のホールの直径は 132 nm でレジストパターン 14 との加工変換差は 2 nm で許容量の 5 nm 以下であった。このように、レジストパターン 14 の寸法に対して忠実に被加工膜であるシリコン酸化膜 11 を加工することができた。銅パターン 15 のシリコン酸化膜 11 の加工条件でのエッティングレートを調べたところ、5 nm/分でシリコン酸化膜 11 のエッティングレート 400 nm/分と比べると極めてエッティングされにくく、銅パターン 15 がシリコン酸化膜 11 加工時のエッティングマスクとして有効に作用したため良好な加工特性が得られたと考えられる。

【0040】次に、剥離工程として、図 4 (c) に示すように、導電膜 12 をトルエンにて溶解除去して、銅パターン 15 をリフトオフ法で除去した。続いて、洗浄工程として、水洗でウェーハ基板 10 あるいはシリコン酸化膜 11 の上に付着した銅粒子を除去した。

【0041】(実施例 2) 実施例 1 でレジストパターン 50

を溶解除去した場合について説明する。

【0042】まず、実施例 1 と同様にして図 3 の (a) 乃至 (d) さらに図 4 (a) に示すように、銅パターンを形成した。

【0043】次に、ホットプレートを用いて 150°C で 300 秒間ウェーハを加熱してレジストパターン 14 を分解した。続いて、図 7 に示すように、0.21 規定のテトラメチルアンモニウムヒドロキシサイドを用いて現像処理を行いレジストパターン 14 を除去した。

【0044】次に、図 4 の (b) に示すように、実施例 1 と同様のドライエッティング条件で導電膜 12、シリコン酸化膜 11 を順次一括してエッティングした。加工形状のテーパ角を調べたところ、9.8° であり、また、シリコン酸化膜 11 底部のホールの直径は 132 nm であった。このように、実施例 1 と同様にレジストパターン 14 の寸法に対して忠実に被加工膜であるシリコン酸化膜 11 を加工することができた。

【0045】最後に、剥離工程は、図 4 (c) に示すように実施例 1 と同様に、導電膜 12 の除去及び洗浄を行った。

【0046】実施例 2 のように、本発明では金属パターン形成後にレジストパターンを溶解除去してもよい。

【0047】(実施例 3) 図 8 と図 9 は本発明の実施例 3 に係るパターン形成の工程を示す図である。

【0048】(イ) まず、シリコンウェーハ 10 上に被加工膜として、LPCVD 法を用いて膜厚 900 nm のシリコン酸化 (SiO<sub>2</sub>) 膜 11 を形成した。

【0049】次に、シリコン酸化膜 11 上に、平均重量分子量 12,000 のポリフェニルメチルシラン 1.0 g をアニソール 90 g に溶解して得た溶液をスピンドルティング法を用いて塗布した。そして、図 8 (a) に示すように、ホットプレートを用いて 160°C で 60 秒間のペーリング処理を行って膜厚 100 nm の下層膜 61 を形成した。

【0050】(ロ) 次いで、塩化パラジウム (PdC) 12.5 g をエタノール 87.5 g に溶解して得たパラジウム溶液を下層膜 61 上に液盛りし水洗いして、図 8 (b) に示すように、下層膜 61 上にパラジウム粒子 62 を堆積させた。パラジウム粒子 62 の付着によって下層膜 61 を導体化することができ、導電膜 63 を形成することができる。塩化パラジウムはポリシランにより還元され、下層膜にパラジウムとなって堆積する。

【0051】(ハ) 次に、図 8 (c) に示すように、実施例 1 と同様にしてパラジウム粒子 62 の上にレジスト膜 13 を形成した。

【0052】(二) 加速電圧 50 keV の可変形型電子ビーム描画装置を用いてパターン露光を行った。そして、図 8 (d) に示すように、実施例 1 と同様にしてポストエクスポージーベーリング、現像処理を行い直径 130 nm のビラーパターン 14 を得

た。

【0053】(ホ) 次に、図6に示すようにメッキ槽17のメッキ液19の中にウェーハ10と銅(Cu)製の板18を設置し、実施例1と同様にメッキ処理を行つた。図9(a)に示すように、レジストパターン14に被覆されていないパラジウム粒子62上にのみ銅が堆積して膜厚2.00nmの銅パターン25を形成することができた。実施例3でもレジストパターン14間に銅パターン25を埋め込んでいるので、レジストパターン14のネガパターンとの寸法と銅パターン25の寸法は一致し、加工変換差を完全になくすことができる。

【0054】(ヘ) 次に、図9(b)に示すように、実施例2と同様にレジストパターン14を加熱分解と現像処理を行いレジストパターン14を除去した。

【0055】(ト) 図9(c)に示すように、実施例1と同様のドライエッチング条件でパラジウム粒子62、下層膜62、シリコン酸化膜11を順次一括してエッチングした。加工形状のテーパ角を調べたところ、98°であり、また、シリコン酸化膜11底部のホールの直径は1.32nmであった。このように、実施例1と同様にレジストパターン14の寸法に対して忠実に被加工膜であるシリコン酸化膜11を加工することができた。

【0056】(チ) 最後に、剥離工程として、図9(d)に示すように、フッ酸で銅パターン25を溶解除去し、材料ガスに酸素(0.2、100sccm)と四弗化炭素(CF4、100sccm)を使用し、圧力3.3Pa、ウェーハ温度25°C、励起電力1.3W/cm2の条件でドライエッチングを行い下層膜61を除去した。続いて、アルゴンガスをウェーハ基板10上に吹きかけて付着するパラジウム粒子を除去した。

【0057】(第2の実施の形態) 第1の実施の形態では、電解メッキで金属をレジストパターン間に堆積させることで金属パターンが形成でき、この金属パターンはエッチングマスクとして優れた特性を有する事を説明した。第2の実施の形態では、無電解メッキで金属パターンを形成することにより、優れたエッチングマスクとしての特性を有する金属パターンが得られることを説明する。

【0058】図10と11は本発明の第2の実施の形態に係るパターン形成の工程を示す図である。

【0059】(イ) 図10(a)に示すように、まず、被加工膜1上に下層膜6を形成する。被加工膜1としては、例えばブランクマスク材、シリコン基板、シリコン基板上に成膜がなされた配線材料、電極材料、絶縁膜等が挙げられる。下層膜6は導電膜であることが好ましいが、これに限らず、導電性のない膜であってもよい。下層膜6を導電性のない膜とした場合は、無電解メッキの工程の前までに下層膜の少なくとも金属を析出させたい部分に導体化処理を行えばよい。なお、被加工膜1が導電性を有する場合は、下層膜6の形成と、導体化処理が

10

20

30

40

50

省略できる。また、被加工膜1が導電性を持たなくとも無電解メッキの工程の前までに被加工膜1の少なくとも金属を析出させたい部分に導体化処理を行えればよく、この場合 下層膜6の形成が省略できる。

【0060】下層膜6が導電性を有する場合の下層膜6のシート抵抗は  $1 \times 10^{-2} \Omega/\square$  以下であることが好ましく、これ以上になるとメッキ液から金属が析出しにくくなってしまう。この特性を示す下層膜6には、例えば、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニレン、ピロールなどの導電性有機化合物が使用できる。導電性を持たない下層膜6にはポリシランが使用できる。下層膜6の成膜方法は特に限定されることはないが、湿式方法で塗布することが好ましく、これらの導電性有機化合物を有機溶媒に溶解して調整した薬液をスピニング法を用いてウェーハ上に塗布した後、ホットプレートでペーリングすることによって得ることができる。

【0061】さらに、下層膜6あるいは被加工膜1が導電性を持たない場合の導体化処理としては、パラジウム、アルミニウム、タンクステン等の金属を粒子や膜の状態で下層膜6等の上に堆積させシード層を形成すればよい。堆積方法としては、スパッタリング法、イオンプレーティング法、金属溶液を下層膜等の上に液盛るような無電解メッキ法等が使用できる。

【0062】また、下層膜6をパターン露光の際に反射防止膜として作用させるために、露光波長における複数屈折率( $n, k$ )は  $1.0 < n < 3.0, 0.1 < k < 1.0$  の範囲にあることが好ましい。下層膜6の膜厚は5~1.000nmの範囲が好ましく、その理由は5nm以下では塗布性が劣化し、1.000nmでは下層膜6の加工が困難になるためである。

【0063】(ロ) 次に、図10(b)に示すように、下層膜6上にレジスト溶液をスピニング法により塗布してレジスト膜4を形成する。このレジスト塗布の工程は第1の実施の形態と同様に行えばよい。下層膜が導電性を持たない場合には、このレジスト塗布の工程の前に、上述の導体化処理を行ってもよい。

【0064】(ハ) そして、図10(c)に示すように、エネルギービームをレジストに対して照射してパターン露光を行い、有機溶媒を用いて現像処理を施すことでレジストパターンを形成する。下層膜6が導電性を持たない場合には、この現像処理の工程の後に、上述の導体化処理を行ってもよい。ただし、この場合は、下層膜6のみが導体化されレジスト表面は導体化しない条件で処理を行う必要がある。

【0065】(ニ) 次に、図10(d)に示すように、無電解メッキ処理を行い下層膜6のレジストパターン4に被覆されていない領域に選択的に金属を堆積させ、金属パターン7を得る。レジストパターン4に被覆されていない領域では、メッキ溶液と導電性を有する下層膜6が接しているため、電子が移動しやすくメッキ液中の金

属イオンが還元剤で還元されて金属になることができる。一方、レジストパターン4上では、レジストの絶縁性が高いために電子が移動せず金属イオンが還元剤で還元されることが困難である。その結果、レジストパターン4に被覆されていない領域のみ選択的に金属を堆積することができる。メッキ液は、例えばNi、Fe、Zn、Cu、Sb、Sn、Pb、Ag、Alなどの金属の硫酸塩溶液、塩化物溶液、或いは過塩素溶液を好適に用いることができる。メッキ液には、還元剤を添加しなければならない。還元剤としては、特に限定されることはなく、次亜リン酸塩、水素化ホウ素化合物、ヒドラン、ホルムアルdehyド、ロシエル塩等をあげることができる。また、pH調整剤、金属イオン調整剤を添加してもよい。pH調整剤には、ホウ素、炭素、酢酸などの有機酸、及び、無機酸系の緩衝剤をあげることができる。金属イオン調整剤としては、酒石酸、クエン酸、グリシン、トリエタノールアミン、EDTAなどの各種錯化剤をあげることができる。また、この他にも、メッキ液の安定剤を添加してもよい。メッキ処理する時間は堆積した金属の厚さがレジストパターン4の膜厚以下になるよう終了させることができが好ましい。

【0066】(ホ) 次に、図1.1 (a) に示すように、必要に応じてレジストパターンを溶解除去する。このレジストパターンの溶解除去の工程は第1の実施の形態と同様に行えばよい。

【0067】以上のようにして、金属のパターンを形成することができる。このことは、無電解メッキで高エッチング耐性を有する金属を析出させることで、高エッチング耐性を有するマスクパターンを形成できることを意味する。

【0068】(ヘ) 次に、図1.1 (b) に示すように、下層膜6、被加工膜1をエッチングする。このエッチングの工程は第1の実施の形態と同様に行える。

【0069】(ト) 最後に、図1.1 (c) に示すように、必要に応じて金属パターンを除去する。この金属パターンの除去の工程と洗浄の工程も第1の実施の形態と同様に行える。

【0070】以下、実施例で第2の実施の形態をさらに具体的に説明する。

【0071】(実施例4) 図3と図1.2を用いて本発明の実施例4に係るパターン形成方法を説明する。

【0072】(イ) まず、実施例1と同様にして図3 (a) に示すように、シリコンウェーハ1.0の上にシリコン酸化膜1.1と導電膜1.2を形成した。次に、図3 (b) に示すように、実施例1と同様にして、導電膜1.2上にレジスト膜1.3を成膜して、図3 (c) に示すように、ピラー形状のレジストパターン1.4を形成した。

【0073】(ロ) 次に、メッキ液をウェーハ1.0上に盛り、図1.2 (a) に示すように、導電膜1.2上のレジストパターン1.4で被覆されていない領域のみに銅 (C 50

10

20

30

u) を堆積させて銅パターン2.7を得た。メッキ液はCu-EDTA/2.5Kg、還元剤としてのホルマリン/0.01Kgを純水0.01m<sup>3</sup>に溶解して得たCu溶液であり、液の温度を25°Cに設定した。実施例4ではレジストパターン1.4間に銅パターン2.7を埋め込んでいるので、レジストパターン1.4のネガパターンの寸法と銅パターン2.7の寸法は一致し、加工変換差を完全になくすことができる。

【0074】(ハ) 次に、図1.2 (b) に示すように、銅パターン2.7をエッチングマスクとして用いてレジストパターン1.4、導電膜1.2、シリコン酸化膜1.1を一括してドライエッチングしてシリコン酸化膜を加工した。ドライエッチングは実施例1と同様にして行った。加工形状のテーパ角を調べたところ、98°であり、また、シリコン酸化膜1.1底部のホールの直径は132nmであった。このように、実施例1と同様にレジストパターン1.4の寸法に対して忠実にシリコン酸化膜1.1を加工することができた。銅のシリコン酸化膜1.1の加工条件でのエッチングレートを調べたところ、5nm/分でシリコン酸化膜1.1のエッチングレート400nm/分と比べると極めてエッチングされにくく、銅がシリコン酸化膜1.1加工時のエッチングマスクとして有効に作用したため良好な加工特性が得られたと考えられる。

【0075】(ニ) 最後に、剥離工程と洗浄工程は、図1.2 (c) に示すように実施例1と同様に行った。また、実施例2のように銅パターン2.7形成後にレジストパターン1.4を溶解除去してもよい。

【0076】(実施例5) 図8と図1.3を用いて本発明の実施例5に係るパターン形成方法を説明する。

【0077】(イ) まず、図8 (a) に示すように、実施例3と同様にシリコンウェーハ1.0上にシリコン酸化膜1.1と下層膜6.1を形成した。

【0078】(ロ) 次いで、図8 (b) に示すように、実施例3と同様に下層膜6.1上にパラジウム粒子6.2を堆積させた。パラジウム粒子6.2の付着によって下層膜6.1を導体化することができ、導電膜6.3を形成することができる。

【0079】(ハ) 次に、図8 (c) に示すように、実施例1と同様にしてパラジウム粒子6.2の上にレジスト膜1.3を形成した。つぎに、図8 (d) に示すように、パターン露光と現像処理を行いレジストパターン1.4を得た。

【0080】(ニ) メッキ液としてNiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O/13g、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/3.7g、CH<sub>3</sub>COOK/20gをH<sub>2</sub>O/60gに溶解してNi溶液を調合した。このメッキ液をウェーハ1.0の全面に液盛りし水洗いして、図1.3 (a) に示すように、パラジウム粒子6.2のレジストパターン1.4に被覆されていない領域にのみ膜厚200nmのニッケル (Ni) パターン3.7を形成した。

【0081】(ホ) 次に、図13(b)に示すように、実施例2と同様にレジストパターン14を加熱分解と現像処理を行いレジストパターン14を除去した。実施例5でもレジストパターン14間にニッケルパターン37を埋め込んでいるので、レジストパターン14のネガパターンの寸法とニッケルパターン37の寸法は一致し、加工変換差を完全になくすことができる。

【0082】(ヘ) 図13(c)に示すように、実施例1と同様のドライエッティング条件でパラジウム粒子62、下層膜62、シリコン酸化膜11を順次一括してエッティングした。加工形状のテーパ角を調べたところ、98°であり、また、シリコン酸化膜11底部のホールの直径は132nmであった。このように、レジストパターン14の寸法に対して忠実にシリコン酸化膜11を加工することができた。

【0083】(ト) 最後に、図13(d)に示すように、実施例5と同様にニッケルパターン37と下層膜61を除去した。続いて、アルゴンガスをウェーハ基板10上に吹きかけて付着するパラジウム粒子62等を除去した。

【0084】(実施例6) 図14と図15は本発明の実施例6に係るパターン形成方法の工程を説明する図である。

【0085】(イ) まず、図14(a)に示すように、実施例3と同様にシリコンウェーハ10上にシリコン酸化膜11と下層膜61を形成した。下層膜61について露光波長193nmの複素屈折率を測定したところ、 $n = 2.00$ ,  $k = 0.23$ で反射防止膜として適する値を有していることが確認できた。

【0086】(ロ) 次に、図14(b)に示すように、実施例1と同様にして下層膜61の上にレジスト膜13を形成し、図14(c)に示すように、パターン露光と現像処理を行いレジストパターン14を得た。レジストパターンの側壁を観察したところ、定在波による波打ち形状が見られず基板反射が好適に抑えられていることが確認できた。

【0087】(ハ) 図14(d)に示すように、実施例3と同様にパラジウム粒子62を析出させることで、下層膜61上にのみパラジウム粒子62を堆積させた。パラジウム粒子62の付着によって下層膜61を導体化することができる。これは、パラジウム粒子62が還元作用のないレジストパターン14の上には析出せず、還元作用のあるポリシラン基には析出する性質を利用したものである。

【0088】(二) 図15(a)に示すように、実施例5と同様にメッキ液をウェーハ10の全面に液盛り水洗いして、パラジウム粒子62の上に膜厚200nmのニッケルパターン47を形成した。

【0089】(ホ) 次に、図15(b)に示すように、実施例2と同様にレジストパターン14を加熱分解と現

10

20

30

40

50

像処理を行いレジストパターン14を除去した。実施例6でもレジストパターン14間にニッケルパターン47を埋め込んでいるので、レジストパターン14のネガパターンの寸法とニッケルパターン47の寸法は一致し、加工変換差を完全になくすことができる。

【0090】(ヘ) 図15(c)に示すように、実施例1と同様のドライエッティング条件で下層膜62、シリコン酸化膜11を順次一括してエッティングした。加工形状のテーパ角を調べたところ、98°であり、また、シリコン酸化膜11底部のホールの直径は132nmであった。このように、レジストパターン14の寸法に対して忠実にシリコン酸化膜11を加工することができた。

【0091】(ト) 最後に、剥離工程として、過酸化水素水と硫酸の混合溶液で下層膜をグラス化し、図15(d)に示すように、フッ酸で下層膜61を溶解除去してニッケルパターン47とパラジウム粒子62をリフトオフ法で除去した。続いて、アルゴンガスをウェーハ基板10上に吹きかけて付着するパラジウム粒子62等をさらに除去した。

【0092】(その他の実施の形態) 上記のように、本発明は2つの実施の形態と6つの実施例によって記載したが、この開示の一部をなす論述及び図面はこの発明を限定するものであると理解すべきではない。この開示から当業者には様々な代替実施の形態、実施例及び運用技術が明らかとなろう。

【0093】本発明の実施例では、半導体装置の層間絶縁膜を被加工膜とし、これに多層配線用の接続穴(ホール)のパターンを形成する半導体装置の製造方法に適用した場合について述べたが、パターンは多層配線用の接続穴に限らず、埋め込み配線用の溝であってもよい。

【0094】また、本発明の実施例では被加工膜がシリコン酸化膜の場合について述べたが、被加工膜がドープドポリシリコンであってもよい。ドープドポリシリコンは導電性を有し直接の電解メッキと無電解メッキが可能である。これより、レジストパターンを形成し、次に、ニッケル、コバルト、タンクスチン、チタン等の金属パターンを形成し、金属パターンをマスクにドープドポリシリコンをエッティングする。これらのことにより、ドープドポリシリコンと金属が積層されたパターンが形成できる。この積層されたパターンは、例えば、MOSトランジスタの低抵抗なゲート電極として利用できる。

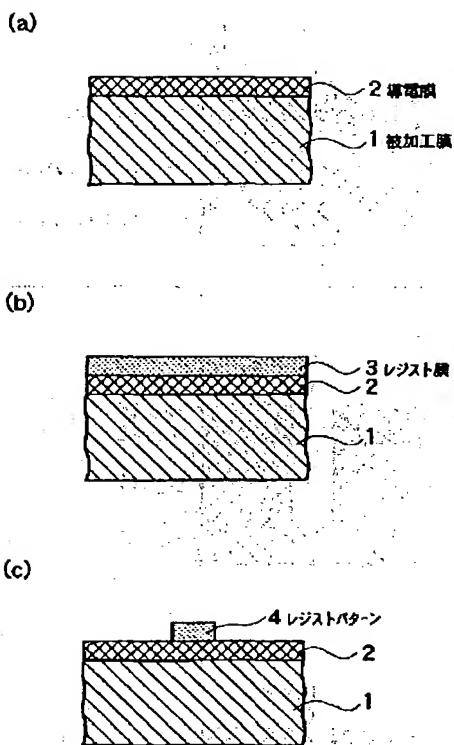
【0095】このように、本発明はここでは記載していない様々な実施の形態等を含むことは勿論である。したがって、本発明の技術的範囲は上記の説明から妥当な特許請求の範囲に係る発明特定事項によってのみ定められるものである。

【0096】

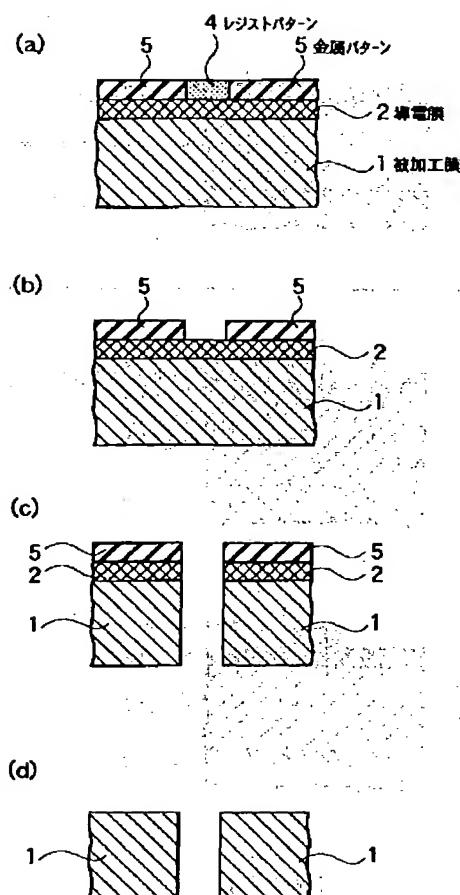
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、レジスト膜の薄膜化が可能で、微細加工に適したパターンの形成方法を提供できる。



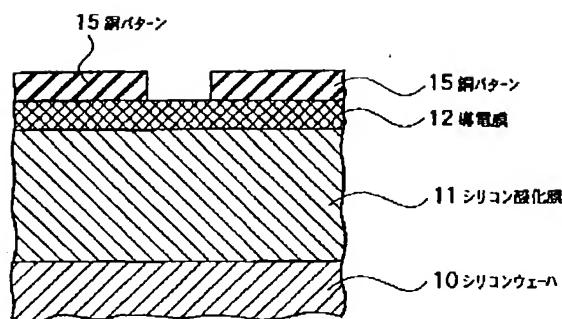
【図1】



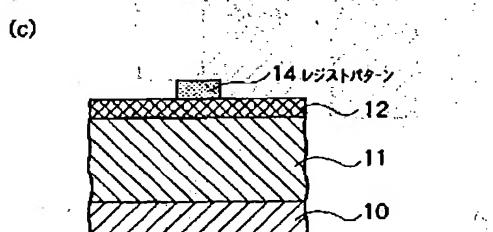
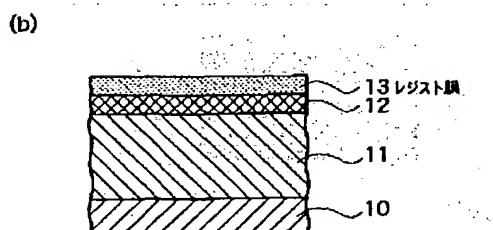
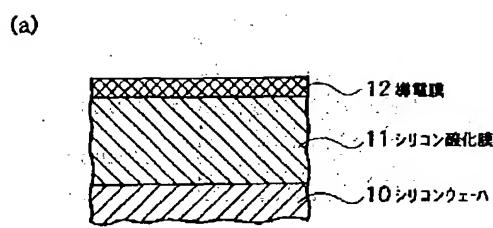
【図2】



【図7】

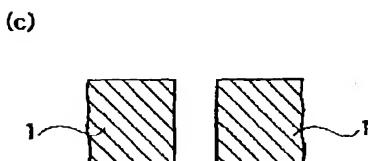
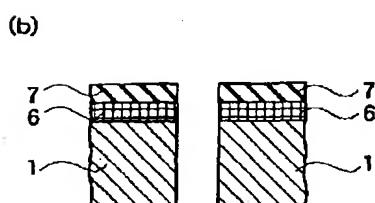
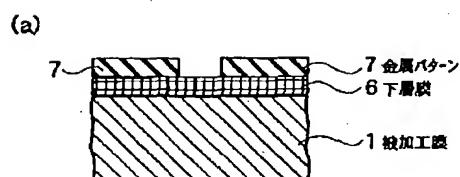
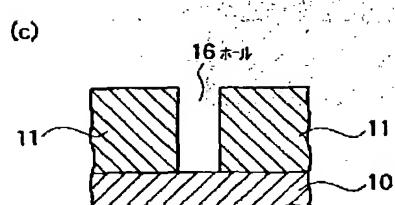
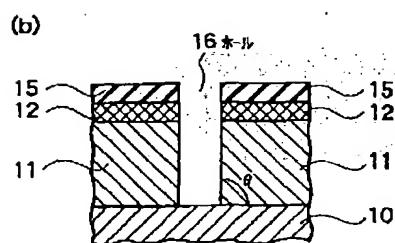
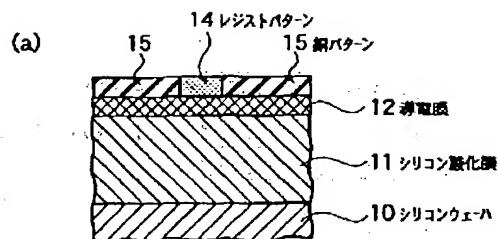


【図3】

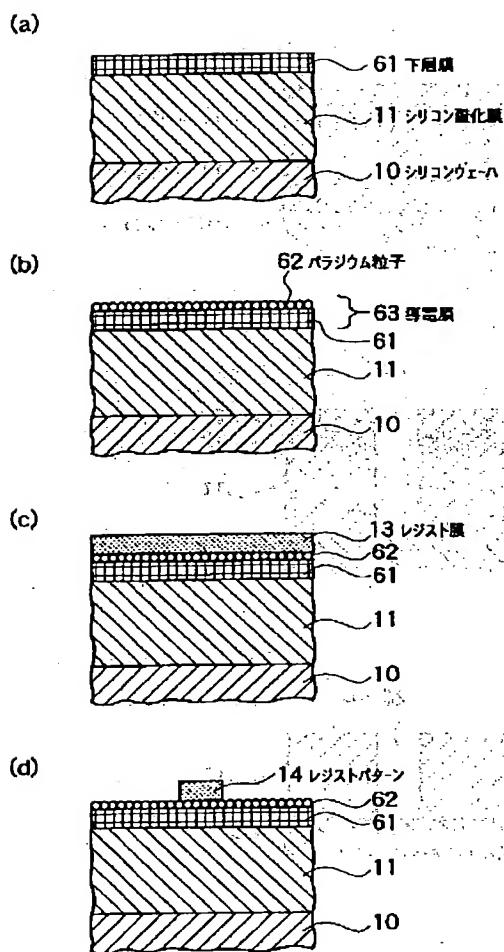


【図11】

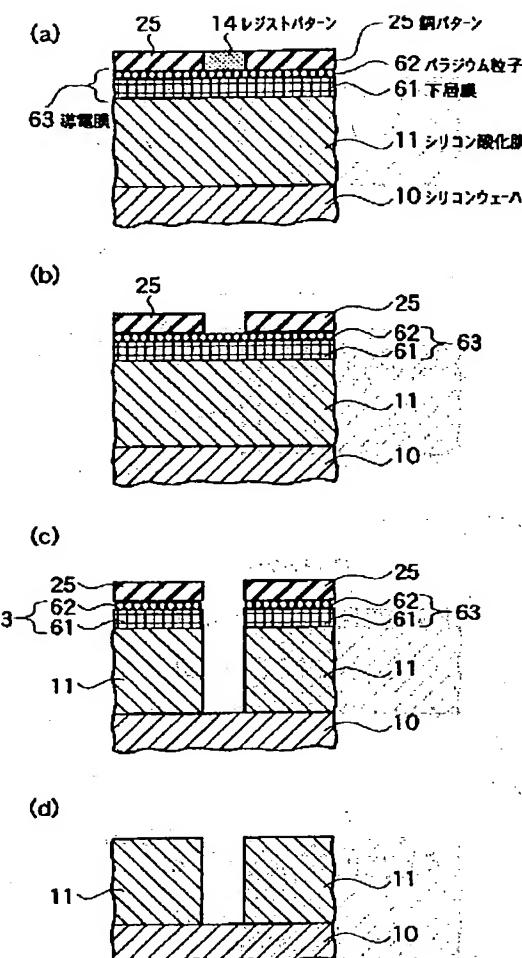
【図4】



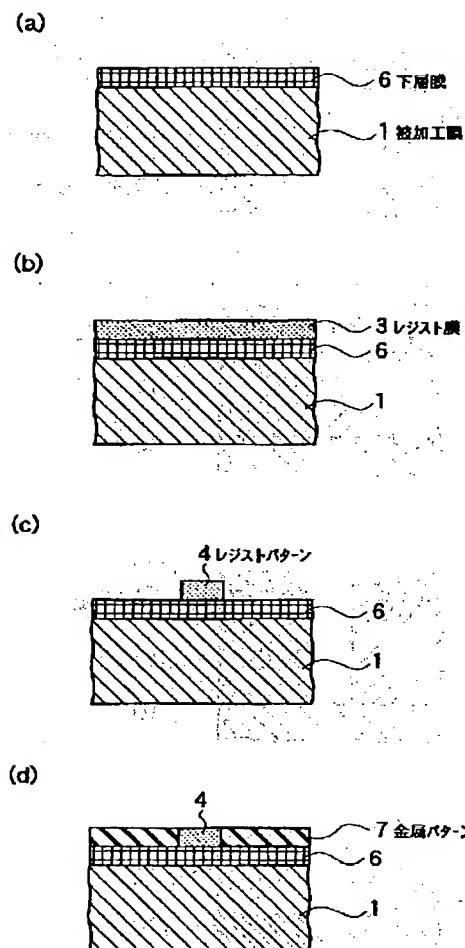
【図8】



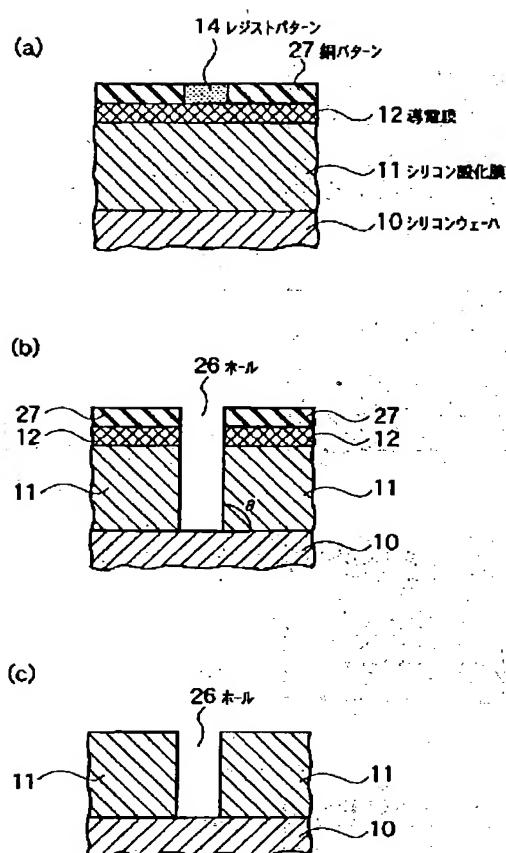
【図9】



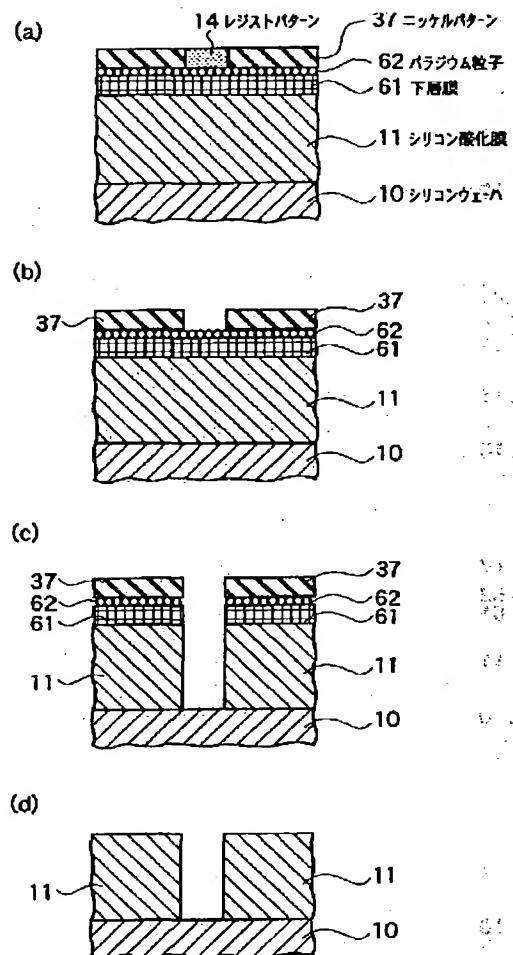
【図10】



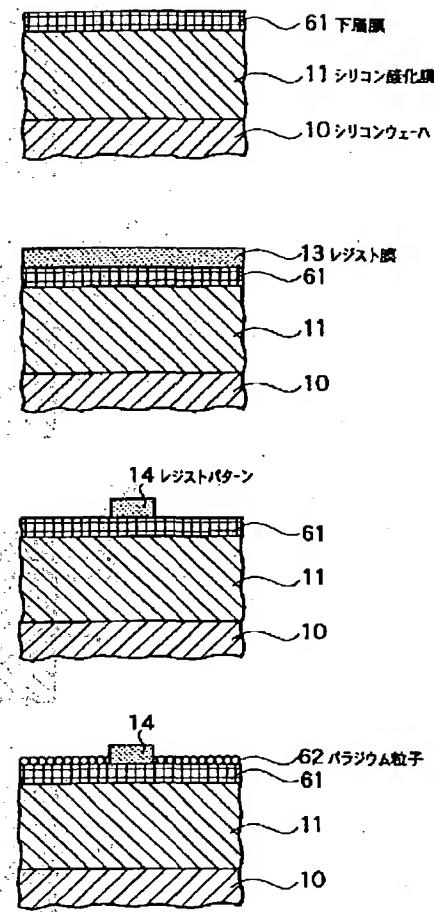
【図12】



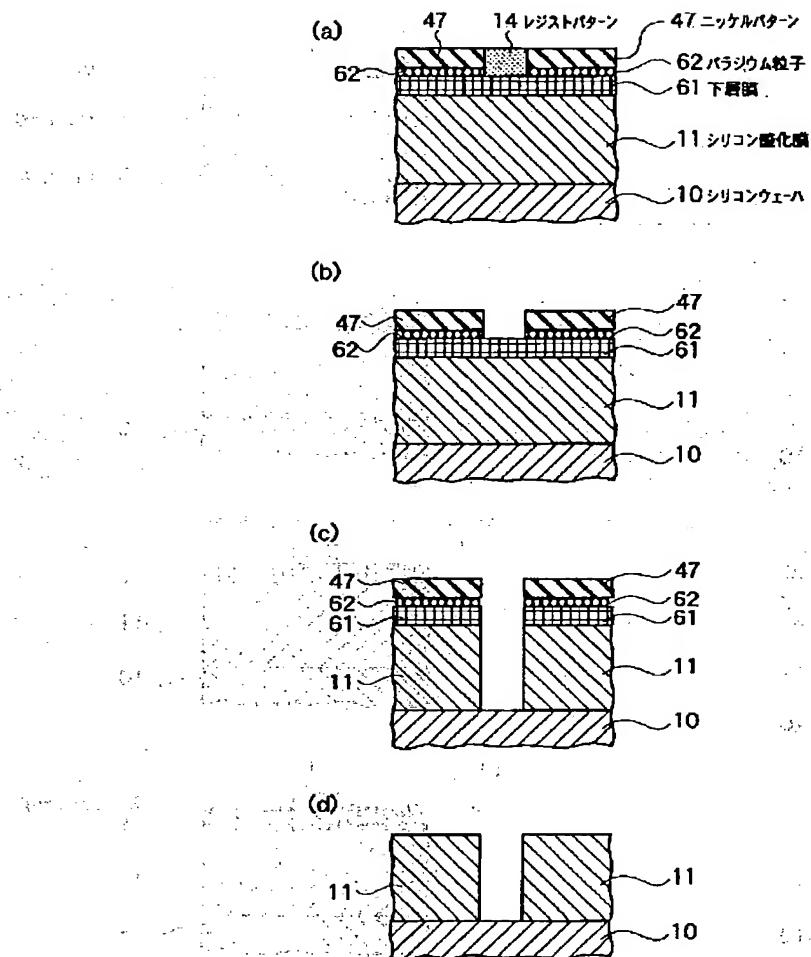
【図13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>

21/312

識別記号

F I

21/312

マークコード (参考)

D 5F058

Fターム(参考) 2H096 AA00 AA25 AA27 CA05 EA02  
EA03 EA05 EA06 EA07 EA08  
GA03 GA08 HA23 HA27 JA04  
4K022 AA05 BA01 BA02 BA06 BA08  
BA09 BA14 BA17 BA21 BA22  
BA24 BA25 BA28 CA05 CA17  
CA21 CA22 DA01 DB01 DB02  
DB03 DB05  
4K024 AA01 AA03 AA04 AA05 AA07  
AA08 AA09 AA10 BA01 BB09  
BB12 CA06 DA09 FA05 FA08  
GA16  
4M104 BB01 DD08 DD16 DD65 DD71  
5F004 BA08 BA13 CA04 DA01 DA22  
DA23 DA25 DA26 DB00 DB03  
DB08 DB23 DB26 EA05 EA10  
EA15 EA17 EA26 FA01  
5F058 AC08 AE01 AF04 AG09 AH01  
AH04 BC02 BF04 BH12 BJ01